Über die Naphtylpurpursäure und ihre Derivate.

Von Dr. **Erwin v. Sommaruga.**

Hlasiwetz hatte gefunden, und in einer vorläufigen Notiz veröffentlicht, dass wenn man das Binitronaphtol mit Cyankalium in eine Naphtylpurpursäure verwandelt, sich gleichzeitig ein blauer, Indigo ähnlicher Körper bildet [1]. Die Entstehung einer solchen blauen Verbindung hatte ich später bei der Darstellung der Kresylpurpursäure gleichfalls bemerkt [2], musste aber auf ihre Untersuchung verzichten, da ihre Menge sehr gering, und wie es schien, sehr wechselnd war. Das Binitronaphtol dagegen gab eine reichlichere Ausbeute, und da die blaue Verbindung möglicherweise aus der Naphtylpurpursäure hervorging, so gewann ein genaueres Stadium der ganzen Reaction ein erhöhtes Interesse. Im Folgenden theile ich die Resultate einer hierauf bezüglichen, von Hlasiwetz veranlassten Untersuchung mit.

Die Umsetzung des Binitronaphtols mit Cyankalium verlauft, was die äussere Erscheinung angeht, ziemlich ähnlich derjenigen, die man bei der Bildung der Phenyl- und Kresylpurpursäure beobachtet. Allein man stösst bei der Reindarstellung der Präparate auf viel grössere Schwierigkeiten, wie dort, weil die Naphtylpurpursauren Salze viel weniger gut krystallisiren. Bei jeder Darstellung derselben tritt gleichzeitig der oben erwähnte blauviolette Körper auf; allein er ist von verschiedener Reinheit der Farbe, je nach der Weise, wie man operirt. Ich habe mich zur Darstellung dieser Verbindungen eines Binitronaphtols bedient, welches aus der Fabrik der Herren Mendelsohn und Martius bezogen war, und welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren die von der Rechnung verlangte Zusammensetzung

---

[1] Anzeiger der Wiener Akad. 1869, pag. 113.

[2] Wiener Akad. Ber. Bd. 60, S. 140.

zeigte [1]. Es ist vortheilhaft, nicht allzugrosse Mengen auf einmal mit Cyankalium zu zersetzen, und, wenn man den violetten Körper schnell rein erhalten will, mit nicht zu concentrirten Lösungen zu arbeiten.

Ich begann meine Versuche damit, einen heissen, dünnen Brei des Binitronaphtols in eine siedende Cyankaliumlösung einzutragen, und so lange in der Nähe des Siedpunktes zu erhalten, bis alles zu einer homogenen, dunkel rothbraunen Lösung geworden war, die sich unter starker Ammoniakentwicklung nach etwa 10 Minuten bildete, wenn 50 Grms. Binitronaphtol auf das $1\frac{1}{2}$fache Cyankalium in einem Litre Wasser gelöst angewendet wurden. Wenn man in einer Porzellanschale operirt, so bemerkt man nach beendigter Operation in der an den Wänden sich hinaufziehenden Flüssigkeit einen fein suspendirten, violetten Niederschlag, welcher sich nunmehr von der noch heissen Flüssigkeit abfiltriren lässt. Man entfernt das Filtrat (A), ehe es durch die Waschwässer verdünnt worden ist, und wäscht den Niederschlag auf dem Filter so lange mit siedendem Wasser, bis dieses vollständig farblos ablauft. Die Filtrate dampft man bis etwa auf die Hälfte ein; aus ihnen krystallisirt rohes naphtylpurpursaures Kali. Der Niederschlag auf dem Filter ist, wenn er völlig ausgewaschen ist, von einem prachtvollen Violettblau mit grünem Metallglanz. Ich will von dem Körper wegen der äussern Aehnlichkeit seiner Verbindungen mit dem Indigo fortan unter dem Namen (Naphtyl) Indophan weiter sprechen.

Später habe ich mit grösserem Vortheile, was die Ausbeute betrifft, mich des Ammonsalzes des Binitronaphtols bedient, und folgende Vorschrift kann ich als zweckmässig empfehlen. Man bringt in einen geräumigen Kolben etwa 30 Grms. Binitronaphtol, dazu etwa 2 Litres Wasser, erhitzt bis zum Sieden, und trägt so viel Ammoniak ein, bis man eine vollständige Lösung erzielt hat. In diese tröpfelt man die heisse, concentrirte Lösung von 45 Grms. reinem Cyankalium. Während dieser Zugabe kommt die Flüssigkeit meistens in ein beträchtliches Schäumen, und bald sieht man, wie an den Wänden des Kolbens sich die violette Verbindung hinaufzieht, deren grösste Menge in der dunkelbraunen

[1] Gef. $C = 51 \cdot 39$, $H = 2 \cdot 80$; ber. $C = 51 \cdot 28$, $G = 2 \cdot 56$.

Flüssigkeit suspendirt wahrgenommen wird. In etwa 10 Minuten ist die Reaction beendet. Man bringt sofort alles auf ein gut durchlassendes Filter, und wäscht den Niederschlag, der zurückbleibt, so lange mit siedendem Wasser, bis dieses ungefärbt abläuft. Das Präparat erscheint nun als ein violetter Schlamm mit prächtig grünem Metallglanz. Es ist inzwischen noch keineswegs rein, denn es ist im wesentlichen ein Gemenge von freiem Indophan und dessen Kaliumverbindung. Wäscht man es lange noch mit siedendem Wasser, so beginnt dieses sich wieder zu färben von einer Spur aufgelöster Verbindung; ein kleiner Zusatz von kohlensaurem Kalium zu dem Waschwasser verhindert diese Lösung, während doch eine kleine Menge einer das Ablaufende bräunlich färbenden Verunreinigung entfernt wird. Zur Gewinnung des reinen Indophan's wird nun der Niederschlag vom Filter genommen, und in einem Kolben mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt, wieder filtrirt und so lange gewaschen, bis im Filtrat keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist. Soll die Kaliumverbindung dargestellt werden, so wird das gut ausgewaschene Rohpräparat ebenso in einem Kolben mit wässriger Kalilauge erhitzt, filtrirt und bis zum Aufhören der alkalischen Reaction gewaschen, wozu grosse Wassermengen erforderlich sind. Ebenso erzeugt man aus einem Schlamm von reinem Indophan durch Behandlung mit Natronlauge die Natriumverbindung. Diese beiden Verbindungen sind es vornehmlich, die so Indigo ähnlich aussehen. Das Austrocknen derselben lässt man nicht auf dem Filter, von welchem sie trocken schwer loszulösen sind, sondern auf Porzellan, am besten unter der Luftpumpe, vor sich gehen. Bei der trockenen Substanz tritt der starke Kupferschimmer noch viel schöner hervor. Das reine Indophan ist von violetter Farbe, und hat, wie erwähnt, einen grünen Metallglanz.

Naphtylpurpursaure Salze.

Das Filtrat (*A*) enthält zunächst das Kalisalz der Naphtylpurpursäure, welches, wie bei allen bisher dargestellten Purpursäure-Verbindungen, der Ausgangspunkt für die übrigen Salze ist. Es ist schon bemerkt worden, dass die Naphtylpurpursauren Verbindungen vermöge ihrer viel grösseren Löslichkeit und geringeren Krystallisationsfähigkeit viel schwieriger rein zu er-

halten sind, als die purpursauren Verbindungen anderer Radikale. Auch besitzen sie weder die äussere Schönheit, noch die reinen Farbentöne der Lösungen der bisher dargestellten Verbindungen. Nur jenen metallisch grünen Schimmer haben sie noch mit ihnen gemein. Dampft man das erwähnte Filtrat ein, so bildet sich bei passender Concentration eine dunkelbraune, krümliche Ausscheidung von naphtylpurpursaurem Kali, die, wenn man sie zwischen Leinwand abpresst (zuletzt in einer Schraubenpresse) eine dunkelbraune, grünschillernde Masse darstellt. Durch Zerreiben, Auflösen in siedendem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren wurde das Salz gereinigt. Unter dem Mikroskope betrachtet, besteht es aus kleinen Blättchen von unregelmässiger Begrenzung, braun von Farbe, mit durchsichtigen Rändern, und einer dunkleren Mitte. Nur wenn man es im feuchten Zustande abgepresst hat, zeigt es den erwähnten metallischen Reflex; war es blos durch Ausbreiten auf Papier, welches die Mutterlauge einsaugt, getrocknet, so hinterbleibt es ohne diesen Glanz, matt und dunkelbraun. Ich habe es zu wiederholten Malen dargestellt und analysirt.

Wenn es sich blos um die Gewinnung dieses Salzes, und nicht auch zugleich des Indophan's handelt, so ist es viel zweckmässiger, die Zersetzung des Binitronaphtols mit Cyankalium in weingeistiger Lösung vorzunehmen. Man löst zu diesem Ende das Binitronaphtol in etwa dem 40fachen Gewichte gewöhnlichen Weingeistes, verbindet den Kolben mit einem Rückflusskühler, und lässt allmälig die concentrirte Lösung des Cyankaliums, die man mit so viel Weingeist versetzt hat, dass das Salz nicht eben herausfällt, in die kochende, klare Lösung einfliessen. In dieser bildet sich Anfangs orangegelbes Binitronaphtolkalium, welches allmälig verschwindet, während die Flüssigkeit eine tiefbraune Farbe annimmt. Nach etwa halbstündigem Kochen wird man die Umsetzung beendigt finden.

Unter diesen Umständen bildet sich keine Spur Indophan. Man destillirt einen Theil des Weingeistes, der stark nach Cyanäthyl riecht, wieder ab, sammelt die beim Auskühlen der Laugen sich bildenden krümlichen Abscheidungen auf einem Leinwandfilter, presst sie und krystallisirt aus Wasser um.

Aus diesem Kalisalze entsteht das Ammoniaksalz beim Vermischen seiner concentrirten Lösung mit einer Salmiaklösung. Es ist dieses Salz gleichfalls eine dunkelbraune, undeutlich krystallinische Verbindung, die sich bei einigem Stehen ausscheidet, und aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Abgepresst hat es einen etwas intensiveren Metallglanz, als das Kalisalz. Seine Lösung ist dunkelrothbraun. Die Verbindungen mit Baryum Calcium und Strontium sind dunkelbraune , amorphe Niederschläge. Ganz ähnliche Fällungen entstehen, wenn man eine Lösung des Kalisalzes mit Metallsalzen zersetzt. Alle diese amorphen und ziemlich schwer löslichen Verbindungen konnten nur durch Waschen und Pressen gereinigt werden. Die Naphtylpurpursäure lässt sich aus ihren Salzen ebensowenig unzersetzt abscheiden, wie die bisher in den betreffenden Verbindungen angenommenen Purpursäuren des Phenyls, Kresyls u. s. w.

Zu der hier folgenden Zusammenstellung der Analysen dieser Salze bemerke ich nur, dass sie sämmtlich zwischen 100° bis 110° C. so lange getrocknet waren, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigte.

Kalisalz.

a) in wässeriger Lösung bereitet.

0·3195 Substanz gaben 0·5415 CO_2 und 0·0635 H_2O
0·3050 39 CC. N bei 22° C. und 753 Mm.
0·4054 0·1230 K_2SO_4.

b) in alkoholischer Lösung bereitet :

0·3270 Substanz gaben 0·5610 CO_2 und 0·0620 H_2O.
0·3390 43·75 CC. N bei 16° C. und 741 Mm.
0·4635 0·1405 K_2SO_4.

Ammonsalz.

0·2895 Substanz gaben 0·0995 H_2O und 0·5365 CO_2.
0·2570 47·5 CC. N bei 753 Mm. und 14° C.

Barytsalz.

0·3004 Substanz gaben 0·4645 CO_2 und 0·0705 H_2O.
0·5145 0·1885 $BaSO_4$
0·3470 42 CC. N bei 13·5° C. und 744 Mm.

Kalksalz.

0·3095 Substanz gaben 0·5950 CO_2 und 0·0815 H_2O
0·4670 0·1350 $CaSO_4$.

Die Zahlen führen übereinstimmend zu der Formel $C_{11}H_7N_3O_4$ für die, wenngleich nicht isolirbare Naphtylpurpursäure. In folgender Weise verhält sich Rechnung und Versuch.

Kalisalz. $C_{11}H_6KN_3O_4$.

	a)	*b)*	berechnet
C	46·22	46·77	46·64
H	2·21	2·11	2·12
K	13·60	13·59	13·78
N	14·34	14·66	14·84

Ammonsalz. $C_{11}H_6(H_4N)N_3O_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	50·23	50·30
H	3·82	3·81
N	21·56	21·37

Barytsalz. $C_{11}H_6baN_3O_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	42·14	42·24
H	2·26	1·92
ba	21·54	21·92
N	13·98	13·44

Kalksalz. $C_{11}H_6caN_3O_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	50·10	50·00
H	2·79	2·27
ca	8·12	7·58

Hiebei fällt nun sofort auf, dass dieser Formel nach die Purpursäure des Naphtols nicht nach demselben Reactionsschema entstanden sein kann, wie die Phenyl- und Kresylpurpursäure.

Diese beiden deriviren von den dreifach nitrirten Alkoholen des Phenyls und Kresyls, und es ist der Vorgang

$$\underbrace{C_6H_3(NO_2)_3O}_{\text{Trinitrophenol}} + 3\,CNH + H_2O = \underbrace{C_8H_5N_5O_6}_{\text{Phenylpurpursäure}} + CO_2 + H_3N$$

$$\underbrace{C_7H_5(NO_2)_3O}_{\text{Trinitrokresol}} + 3\,CNH + H_2O = \underbrace{C_9H_7N_5O_6}_{\text{Kresylpurpursäure}} + CO_2 + H_3N$$

Die Formel der Naphtylpurpursäure $C_{11}H_7N_3O_4$ lässt nur die Gleichung zu

$$\underbrace{C_{10}H_6(NO_2)_2O}_{\text{Binitronaphtol}} + 2\,CNH + H_2O = \underbrace{C_{11}H_7N_3O_4}_{\text{Naphtylpurpursäure}} + CO_2 + NH_3$$

und aus dieser würde folgen, dass die Menge der sich an der Reaction betheiligenden Cyanverbindung nach der Anzahl der (NO_2) Gruppen richtet, welche die nitrirte Verbindung enthält. Nun besitzen wir aber eine Untersuchung von Pfaundler und Oppenheim[1] über die sogenannte Metapurpursäure, die diese beiden Chemiker aus dem Binitrophenol dargestellt haben. Sie stünde im Widerspruche mit dieser Annahme, wenn die Formel und Reactionsgleichung richtig wären, die für sie angegeben wurden:

$$\underbrace{H_6C_4(NO_2)_2O}_{\text{Binitrophenol}} + 3\,CNH + H_2O = \underbrace{C_8H_6N_4O_4}_{\text{Metapurpursäure}} + CO_2 + H_3N$$

Diese Gleichung von Pfaundler und Oppenheim ist nur aus einer Analyse des Kalisalzes abgeleitet. Es erschien daher nothwendig, sich von der Richtigkeit dieser Formel zu überzeugen, und ich habe im Vereine mit Hrn. Benedikt die Versuche dieser beiden Chemiker wiederholt. Nach den Angaben von Gruner[2] wurde eine Quantität Binitrophenol dargestellt, und nachdem es durch die Analyse auf seine Reinheit geprüft worden war[3], mit einer auf 60° C. erwärmten Lösung von Cyankalium behandelt, genau so wie Pfaundler und Oppenheim beschrieben. Sie geben an, dass sich die Flüssigkeit unter Ammoniakentwicklung braunroth färbt, und beim Erkalten Krystall-

[1] Bull. soc. chim. [2] IV. 99. Jahresbericht der Chemie 1865, 527.

[2] Journ. f. pr. Chem. Bd. 102, pag. 222.

[3] Gef. C. 39·31, H 2·40; ber. C 39·13, H 2·17.

flimmer von leicht zersetzlichem metapurpursaurem Kali abscheidet, welches nach dem Waschen mit Wasser und behutsamen Umkrystallisiren der Formel $C_8H_5KN_4O_4 + H_2O$ entspricht. Es sei nach dem Trocknen über Schwefelsäure tief dunkelroth mit grünem Metallglanz, und löse sich in Wasser und Alkohol mit intensiv kirschrother Farbe. Nach unsern Erfahrungen ist die Reaction bei 60° C., selbst wenn man sie sehr lange unterhält, nur unvollkommen, und die so gebildete Verbindung enthält eine wechselnde Quantität Binitrophenolkalium, welche beim Umkrystallisiren wohl ein Verhalten bedingt haben könnte, durch das Pfaundler und Oppenheim zu der Vermuthung geführt wurden, das Salz zersetze sich hiebei. Wenn sich Binitrophenol mit Cyankalium vollständig umgesetzt haben, wozu es wenigstens einer Temperatur von 70° C. bedarf (man kann auch die Flüssigkeiten siedend zusammen bringen) so erhält man eine purpurbraune Flüssigkeit, aus der sich das Salz in undeutlichen, krümligen Krystallmassen ausscheidet, die nach dem Pressen und Umkrystallisiren von purpurbrauner Körper- und metallgrüner Flächenfarbe sind. Wegen seiner grossen Löslichkeit bedarf es beim Umkrystallisiren nur wenig Wasser; im übrigen krystallisirt es gut, und gibt eine dunkelbraune Lösung, die mehr ins gelbliche, als violette zieht. Es verträgt eine Temperatur von 100° C., und wurde auch bei dieser getrocknet. Wir fanden bei der Analyse

0·3136 Substanz gaben 0·4150 CO_2 und 0·0645 H_2O.
0·4130 67·5 CC N bei 22·5° C. und 744·5 Mm.
0·4090 66 CC N bei 20° C und 745 Mm.
1 1560 0·4125 K_2SO_4.

von einer anderen Bereitung

0·4015 Substanz gaben 0·5220 CO_2 und 0·0750 H_2O.
0·2775 44 CC N bei 13° C. und 747 Mm.
0·4600 0·1715 K_2SO_4.

hieraus berechnet sich

C	35·67		35·47
H	2·28		2·24
K	16·42		16·71
N	18·31	— 18·09	18·51

Die Bildungsformel und Gleichung von Pfaundler und Oppenheim verlangt

C	36·84
H	1·84
K	15·00
N	21·54

während, wenn das Salz nach der Gleichung

$$C_6H_4\,(NO_2)\,_2O + 2\,CNH + H_2O = C_7H_5N_3O_4 + CO_2 + H_3N$$

zu Stande gekommen ist, die Rechnung für dasselbe erfordert

C	36·05
H	1·71
K	16·73
N	18·02

Man sieht, dass hier besonders im Stickstoffgehalt eine Differenz von 3·52 Pct. vorliegt, die im Zusammenhange mit unseren Analysen entschieden für die letztere Bildungsgleichung und damit für die Formel $C_7H_5N_3O_4$ als die der Metapurpursäure spricht.

Nicht unerwähnt darf ich lassen, dass auch die Chrysocyaminsäure, die aus der Chrysaminsäure entsteht, gegen meine Ansicht zu sprechen scheint. Finckh, der sie dargestellt hat[1], erklärt ihre Bildung nach der Gleichung

$$\underbrace{C_7H_2N_2O_6}_{\text{Chrysaminsäure}} + 3\,CNH + 2\,H_2O = \underbrace{C_9H_3N_3O_6}_{\text{Chrysocyaminsäure}} + 2\,NH_3 + CO_2$$

allein dieses Schema der Zersetzung ist für's erste nicht genau dasselbe, wie das für die anderen Pupursäuren, weil sich hiernach 2 Moleküle Wasser an der Reaction betheiligen, und 2 Moleküle Ammoniak austreten sollen; zum andern ist, wie man jetzt nach der Untersuchung von Graebe und Liebermann Grund hat, anzunehmen, die Formel der Chrysaminsäure $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2(\overset{||}{O_2})$, und endlich entfernen sich die von Finckh gefundenen Zahlen öfters so weit von den berechneten, dass sie einen Zweifel an der Richtigkeit seiner Formel wohl zulassen[2].

---

[1] Ann. Chem. Pharm. CXXXIV. 229.

[2] Diese Verbindungen sollen demnächst im hiesigen Laboratorium noch einmal dargestellt und analysirt werden.

Nach meiner Untersuchung würde daher folgen, dass die sogenannten Purpursäuren keineswegs immer von schematisch gleicher Zusammensetzung sind, sondern dass sich diese richtet nach der Nitroverbindung, von der man ausging. Man kann sich beispielsweise die Umsetzung in folgender Weise versinnlichen.

$$\underbrace{\begin{array}{l} HC = CN\ O_2 \\ HC \quad CNO_2 \\ HOC - CNO_2 \end{array}}_{\text{Trinitrophenol}} + \begin{array}{l} C\ N\ H \\ CN\ H \\ CN\ H \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O = \underbrace{\begin{array}{l} HC = CN \begin{array}{l} - C<^{H}_{N} \\ \qquad\quad >O \\ - C<^{N}_{H} \end{array} \\ HC \qquad CNO_2 \\ HOC - CNO_2 \end{array}}_{\substack{\text{Isopurpursäure} \\ \text{Hlasiwetz}}} + \underbrace{H_3N} + \underbrace{CO_2}$$

$$\underbrace{\begin{array}{l} HC = CN\ O_2 \\ HC \quad CNO_2 \\ HOC - CH \end{array}}_{\text{Binitrophenol}} + \begin{array}{l} C\ N\ H \\ \\ C\ N\ H \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ \\ H \end{array}\right\} O = \underbrace{\begin{array}{l} HC = CN = C \begin{array}{l} - H \\ - N = O \end{array} \\ HC \qquad CNO_2 \\ HOC - CH \end{array}}_{\substack{\text{Metapurpursäure} \\ \text{Pfaundler und Oppenheim.}}} + \underbrace{H_3N} + \underbrace{CO_2}$$

Es wäre sonach die Phenylpurpursäure von dem Trinitrophenol dadurch unterschieden, dass in ihr $C_2H_2N_3O$ für NO_2 steht; in der Metapurpursäure dagegen befände sich für NO_2 CHN_2O. Die Purpursäuren sind ohne Zweifel zugleich Nitroverbindungen (wodurch sich ihre explosive Zersetzbarkeit erklärt), und zwar enthalten sie um 1 Molekül (NO_2) weniger, als die Nitroverbindung, aus der sie entstanden sind. Die Umsetzung von Tri-, Bi- und Mononitroverbindungen verliefe nach folgenden allgemeinen Schematen

$$\begin{array}{llll|llll} & Cn & Hm & (NO_2)_3\ Op & & Cn & Hm & (NO_2)_2\ \ Op \\ + & C_3 & H_3 & N_3 & + & C_2 & H_2 & N_2 \\ + & & H_2 & \qquad O & + & & H_2 & \qquad O \\ \hline = & \multicolumn{3}{l|}{Cn + 3\,Hm + 5\,(NO_2)_3\,N_3Op + 1} & = & \multicolumn{3}{l}{Cn + 2\,Hm + 4\,(NO_2)_2\,N_2\,Op + 1} \\ - & C & & \qquad O_2 & - & C & & \qquad O_2 \\ - & & H_3 & N & - & & H_3 & N \\ \hline = & \multicolumn{3}{l|}{Cn + 2\,Hm + 2\,(NO_2)_3\,N_2\,Op - 1} & = & \multicolumn{3}{l}{Cn + 1\,Hm + 1\,(NO_2)_2\,N\,Op - 1} \end{array}$$

$$
\begin{array}{llll}
\ \ \mathrm{Cn} & \mathrm{Hm} & (\mathrm{NO_2}) & \mathrm{Op} \\
+\ \mathrm{C} & \mathrm{H} & \mathrm{N} & \\
+ & \mathrm{H_2} & & \mathrm{O} \\
\hline
=\mathrm{Cn}+1 & \mathrm{Hm}+3 & (\mathrm{NO_2})\ \mathrm{N} & \mathrm{Op}+1 \\
-\ \mathrm{C} & & & \mathrm{O_2} \\
- & \mathrm{H_3} & \mathrm{N} & \\
\hline
=\mathrm{Cn} & \mathrm{Hm} & (\mathrm{NO_2}) & \mathrm{Op}-1
\end{array}
$$

($p—1 = 0$, für einatomige Alkohole.)

Hieraus würde folgen, dass einfach nitrirte Verbindungen Derivate geben müssten, welche statt der Gruppe (NO_2), die Gruppe (NO) enthalten, und z. B. wäre für Mononitrophenylalkohol der Vorgang

$$\underbrace{C_6H_5\,(NO_2)\,O} + CNH + H_2O = \underbrace{C_6H_5\,(NO)\,O} + H_3N + CO_2$$

der directe Versuch, den ich mit den beiden Isomeren Mononitrophenolen ausgeführt habe, zeigt jedoch, dass sie unter denselben Bedingungen, wie den bei Binitro- und Trinitroverbindungen eingehaltenen, gar nicht umsetzbar sind, sondern nur in die Kalisalze verwandelt werden. Die Umsetzung scheint erst dann erfolgen zu können, wenn durch das Vorhandensein zweier oder mehrerer (NO_2) Gruppen die ganze Verbindung zersetzlicher geworden ist.

Zersetzungsproducte der Naphtylpurpursäure.

I. Oxydation mit Salpetersäure.

Beim Zusammenbringen naphtylpurpursaurer Salze mit Salpetersäure scheidet sich zunächst ein dunkelbrauner, amorpher, flockig-harziger Körper aus, welcher beim längern Erhitzen des Gemisches allmählig verschwindet. Die Flüssigkeit ist orangegelb, etwas trübe, und scheidet in der Buhe gelbe, körnige Krystallmassen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol analysirt wurden, und Zahlen gaben, welche, was hier wahrscheinlich ist, ein Gemisch von Mononitro- und Binitronaphtol vermuthen lassen.

	$C_{10}H_7(NO_2)O$ Mononitronaphtol	$C_{10}H_6(NO_2)_2O$ Binitronaphtol	Gef.
C	63·49	51·28	58·65
H	3·70	2·56	3·46

Die Mutterlaugen von diesem Körper enthalten Oxalsäure.

II. Behandlung mit Ätzkali in der Hitze.

Wenn man 1 Theil naphtylpurpursaures Kali mit 3 Theilen Ätzkali bis zum Schmelzpunkte des letzteren erhitzt, die Schmelze in Wasser löst, mit Schwefelsäure absättigt, filtrirt und die Flüssigkeit mit Äther auszieht, so erhält man nach dem Verjagen des Äthers einen krystallinischen Rückstand, der, wie ich gleich angeben kann, ein Gemenge dreier Säuren: der Hemimellithsäure, Phtalsäure und Benzoesäure ist. Es ist durch Baeyer's ausgezeichnete Untersuchung [1] bekannt, in welchem Zusammenhange diese drei Verbindungen stehen: dass die eine aus der andern hervorgehen kann, und daher sehr erklärlich, dass die Mengen der einzelnen wechselnd sind, je nach der Dauer des Schmelzens; ja dass, wird dieses lange genug unterhalten, zuerst die Hemimellithsäure, dann die Phtalsäure ganz zerfallen, und nur Benzoesäure übrigbleibt. Nur bei sehr vorsichtig geleiteter Operation findet man die erstern; ziemlich leicht dagegen wird ein Gemisch von Phtalsäure und Benzoesäure erhalten.

Der rohe krystallinische Rückstand, der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt, wurde behufs der Trennung in siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd versetzt. Im Niederschlage befinden sich die Hemimellithsäure und Phtalsäure, im Filtrat die Benzoesäure. Nach dem Entbleien mit verdünnter Schwefelsäure kann sie aus der Flüssigkeit wieder mit Äther ausgeschüttelt werden. Das gereinigte Product gab bei der Analyse

		Berechnet für $C_7H_6O_2$ Benzoesäure
C	68·25	68·85
H	4·89	4·92 (Schmelzpunkt 123° C.)

[1] Annal. Chem. Pharm. VII. Supplementband 1.

Der Bleiniederschlag wurde mit siedendem Wasser angerührt, und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Säuren wurden dann durch Eindampfen erhalten. Die Trennung der Hemimellithsäure von der Phtalsäure ist nicht ganz leicht. Am besten gelang sie noch durch Überführung des Ganzen in die Ammoniaksalze. Die Phtalsäure, deren Menge immer viel grösser ist, als die der Hemimellithsäure, gibt ein beim langsamen Verdunsten in grossen, tafelförmigen Krystallen anschiessendes Salz, während das schwieriger und strahlig krystallisirende Salz der Hemimellithsäure mit einem Rest des phtalsauren in den Mutterlaugen bleibt. Nachdem so gut als möglich durch Aussuchen mit der Pincette das phtalsaure Salz entfernt war, wurden die Laugen verdünnt, und mit Salzsäure wieder zersetzt. Nach Baeyer's Beobachtung krystallisirt die im Wasser ziemlich schwer lösliche Hemimellithsäure viel langsamer als Phtalsäure, wenn sie mit dieser zusammen vorkommt, während diese beim Erkalten der warmen Flüssigkeit bald wieder anschiesst. Ferner bewirkt Salzsäure eine Ausscheidung der Hemimellithsäure aus ihrer Lösung in Nadeln; die Phtalsäure wird so nicht gefällt. Nach diesen Andeutungen wurde vorgegangen, die Hemimellithsäure isolirt, ihre Eigenschaften übereinstimmend mit der Beschreibung dieser Säure von Baeyer gefunden; aus derselben, unter Beobachtung derselben Erscheinungen, die er angibt, das Silbersalz dargestellt, und mittelst der erhaltenen Zahlen die Identität derselben constatirt. Die Phtalsäure ferner wurde sowohl als solche, als auch in der Form ihres Ammon- und Silbersalzes untersucht.

$$\underbrace{C_9H_3Ag_3O_6}_{\text{Hemimellithsaures Silber}}$$

	Gefunden		Berechnet
C	20·10	20·00	20·33
H	1·10	0·98	0·57
Ag	61·10	60·80	61 02

$$\underbrace{C_8H_6O_4}_{\text{Phtalsäure}}$$

	Gefunden		Berechnet
C	57·54	57·75	57·83
H	3·92	3·90	3·61

$\underbrace{C_8H_4(NO_4)_2O_4}$
Phtalsaures Ammon

	Gefunden	Berechnet
C	48·32	48·00
H	5·86	6·00

$\underbrace{C_8H_4Ag_2O_4}$
Phtalsaures Silber

C	24·99	25·26
H	1·32	1·05
Ag	55·75—55·84	56·84

Indophan.

Dieses interessante, schön gefärbte Umsetzungsproduct des Binitronaphtols bietet der Untersuchung schon darum einige Schwierigkeiten, weil es nicht immer gelingt, die nämliche Reinheit und Beschaffenheit der Substanz zu erzielen. Es ist schon früher angegeben, unter welchen Bedingungen dieser Körper sich bildet. Dem ist hinzuzufügen, dass die Schönheit und das Feuer seiner Farbe fast die einzigen Anhaltspunkte sind zur Beurtheilung der Reinheit der Verbindung, die weder krystallisirt, noch sich in gewöhnlichen Lösungsmitteln löst; dass sie überdiess abhängt von der völligen Reinheit des Binitronaphtols, der Concentration und der Dauer der Erhitzung der Lösungen, aus denen sie sich abscheidet. Concentrirte, lang gekochte Lösungen liefern den Körper meistens von einer schmutzig grün- oder braunvioletten Farbe, und es gelingt hinterher nur sehr unvollkommen durch Behandeln mit heisser, verdünnter Pottasche-Lösung, darauf mit verdünnter Cyankaliumlösung und zuletzt mit heissem Alkohol färbende Verunreinigungen daraus zu entfernen. Dieser ungleichen Reinheit entsprechen dann auch ziemliche Differenzen, besonders im Kohlenstoff und Stickstoffgehalt. Die eingangs angegebenen Verhältnisse liefern den Körper am schönsten und reinsten. Zu den Zeichen seiner Reinheit gehört, dass er, auf einem Uhrglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, sich mit schönster Purpurfarbe auflöst. War die Kaliverbindung von einem ins Violette ziehenden Blau, so ist die kalifreie Verbindung, die beim Verdünnen der Schwefelsäure-

Lösung mit Wasser in Flocken herausfällt, oder die beim Behandeln derselben mit irgend einer verdünnten Mineralsäure entsteht, von dem prachtvollsten Violett. Ausgewaschen und getrocknet, schrumpfen beide Verbindungen ausserordentlich ein, und bilden dann dunkle Stücke mit einem Fuchsinähnlichen Metallglanze. Die gewöhnlichen Lösungsmittel, Wasser, Alkohol, Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff, nehmen kaum Spuren auf, nur in englischer Schwefelsäure und warmem Eisessig löst sich die Verbindung ziemlich leicht; auch geschmolzenes Naphtalin löst, wenn auch nicht viel, auf. Die Lösungen sind purpurroth, aus keiner jedoch scheidet sich der Körper krystallinisch ab, noch ist er nach Art des Indigo sublimirbar.

Ich führe hier zunächst die bei der Analyse erhaltenen Zahlen an. Die Verbrennungen geschahen stets im Sauerstoffstrome, die Stickstoffbestimmungen nach Dumas' Methode, und zwar sowohl mit Kupferoxyd, als auch mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und chromsaurem Bleioxyd. Nach der Will-Varentrapp'schen Methode wurden zu niedrige und nicht gut stimmende Zahlen erhalten. Fast jede Analyse bezieht sich auf eine Substanz von anderer Bereitung, die zwischen 115° und 120° C. getrocknet war.

0·3700 Substanz gaben	0·0875 H_2O	und	0·9075 CO_2	
0·3285	0·0840 H_2O		0·8040 CO_2	
0·3115	0·0740 H_2O	„	0·7595 CO_2	
0·3248	40·25 CC. N	bei 736 Mm.	und	14° C.
0·3315	41 CC. N	bei 743		16° C.

In 100 Theilen:

C	66·49	66·89	66·75
H	2·63	2·62	2·84
N	—	14·12	14·10

Auf weniger andauernd getrocknete Substanzen beziehen sich die folgenden Resultate:

0·3635 Substanz gaben	0·0970 H_2O	und	0·8600 CO_2
0·3140	0·0780 H_2O	„	0·7435 CO_2
0·2338	27·5 CC. N bei 743 Mm. und 16° C.		

In 100 Theilen:

C	64·49	64·57	—
H	2·96	2·75	—
N	—	—	13·40

Hierauf berechnen sich, gestützt auf die Metallgehalte der unten stehenden Verbindungen mit Natrium und Kalium die Formeln

$C_{22}H_{10}N_4O_4$

	Berechnet	Gefunden (im Mittel)
C	67 00	66·71
H	2·54	2·69
N	14·21	14·11

und $C_{22}H_{10}N_4O_4 + H_2O$

	Berechnet	Gefunden (im Mittel)
C	64·08	64·53
H	2·91	2·85
N	13·59	13·40

Die Analyse der Kaliumverbindung ergab

0·3620 Substanz gaben 0·0825 H_2O, 0·7500 CO_2 und 0·0555 K_2CO_3
0·4080 0·0975 H_2O, 0·8625 CO_2 und 0·0620 K_2CO_3
0·3210 34·25 CC. N bei 749 Mm. und 18·5° C.

	Gefunden		$C_{22}H_9KN_4O_4 + H_2O$ Berechnet
C	57·84	58·96	58·66
H	2·53	2·65	2·44
K	8·66	8·59	8·66
N	—	12·11	12·44

für die Natriumverbindung wurde erhalten

0·2805 Substanz gaben 0·0660 H_2O, 0·6145 CO_2 und 0·0350 Na_2CO_3
0·3375 0·0755 H_2O, 0·7455 CO_2 und 0·0430 Na_2CO_3

	Gefunden		$C_{22}H_9NaN_4O_4 + H_2O$ Berechnet
C	61·15	61·66	60·82
H	2·61	2·48	2·53
Na	5·41	5·52	5·30

Die Zersetzungsproducte des Indophans müsste man aus grössern Mengen, als ich sie bisher zur Verfügung hatte, darstellen können, wenn sie zu Schlüssen auf seine Constitution verwendet werden sollten. Unter ihnen befindet sich ein braunrother Körper, der aus der Behandlung mit Salpetersäure hervorgeht, sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe löst, kein Nitro-, sondern ein Oxydationsproduct zu sein scheint, welches vielleicht in einer ähnlichen Beziehung zum Indophan steht, wie das Isatin zum Indigo. Das Indophan mit Kalk und Eisenvitriol zu reduciren, gelang nicht. Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, verwandelt es sich in einen dunkelgrünen Körper; es ist jedoch schwer, die Reaction auf einem bestimmten Punkt zu erhalten. In ihrem weitern Verlaufe erhält man braungelbe Lösungen, die beim Absättigen humusartige Körper fallen lassen. Schmelzendes Kali gibt dieselben Zersetzungsproducte, wie bei der Naphtylpurpursäure.

Es ist nicht leicht, die Constitution einer Verbindung zu erklären, für deren Vergleich es an ähnlichen genauer bekannten bisher vollständig fehlt [1]).

---

[1]) Nur die Naphtocyaminsäure Mühlhäuser's (Annal. 141 pag. 214), die nach einer sehr complicirten Gleichung aus dem Binitronaphtalin mit Cyankalium entstehen soll ($2\,C_{10}H_6N_2O_4 + 12\,CNH + 9\,H_2O = C_{28}H_{18}N_8O_9 + 4\,CO_2 + 8\,H_3N$) könnte mehr ein dem Indophan analoges Product, als eine den Purpursäuren entsprechende Verbindung sein. Mühlhäuser's Verbindungen geben sämmtlich blaue Lösungen, und haben mit den purpursauren Verbindungen nur den Metallglanz im trockenen Zustande gemein. Es ist bemerkenswerth, dass Mühlhäuser's Zahlen, von Präparaten abgeleitet, die sich offenbar nur sehr schwer reinigen lassen, sich Formeln nähern, die einen ganz analogen Vorgang beim Binitronaphtalin wie beim Binitronaphtol erkennen lassen. Ich vermuthe, derselbe sei:

$$2\,C_{10}H_6N_2O_4 + 4\,CNH + 2\,H_2O = C_{22}H_{14}N_6O_6 + 2\,CO_2 \quad 2\,H_3N$$

Bis man solche in grösserer Zahl kennt, dürfte jedoch das folgende Schema die Bildung und Structur des Indophan's zu erklären geeignet sein. Das Indophan entsteht offenbar aus der Naphtylpurpursäure. Es ist gezeigt, dass seine Bildung, wenn man in weingeistiger Lösung operirt, ganz vermieden werden kann; man findet ferner, dass Lösungen der Naphtylpurpursäure bei langem Kochen, und besonders bei Gegenwart von freiem Alkali, sich unter Ausscheidung von Indophan zersetzen. Ebenso bemerkt man seine Bildung, wenn man naphtylpurpursaures Kali mit Ätzkali zu schmelzen beginnt. Nach der, wie ich glaube, empirisch festgestellten Formel des Indophans, müssten sich zwei Moleküle der Naphtylpurpursäure bei seiner Bildung umsetzen, und man hätte dann

$$\underbrace{2\,C_{11}H_7N_3O_4}_{\text{Naphtylpurpursäure}} - 2\,H_2O - 2\,NO = \underbrace{C_{22}H_{10}N_4O_5}_{\text{Indophan}}$$

In ein Structurschema übersetzt:

$$\underbrace{\begin{matrix} C_{10}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ OH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} -N=C\begin{matrix} -H \\ -N=O \end{matrix} \\ -NO_2 \end{matrix} \\ \\ C_{10}\left\{\begin{matrix} OH \\ H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} -NO_2 \\ -N=C\begin{matrix} -H \\ -N=O \end{matrix} \end{matrix} \end{matrix}}_{\text{2 Mol. Naphtylpurpursäure}} - 2\,H_2O - 2\,NO = \underbrace{\begin{matrix} C_{10}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ OH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} -CO-NH \\ -N \quad | \end{matrix} \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad | \\ C_{10}\left\{\begin{matrix} OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} -N \quad | \\ -CO-NH \end{matrix} \end{matrix}}_{\text{Indophan}}$$

Darnach hätte man für die Naphtocyaminsäure

$$C_{22}H_{14}N_6O_6 + H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
C	55·46	55·37
H	3·40	3·78
N	17·64	18·65

für die Kaliumverbindung

$$C_{22}H_{13}KN_6O_6 + H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
C	51·36	50·33
H	2·91	2·96
K	7·58	5·93
N	16·34	16·87

für die Baryumverbindung

$$C_{22}H_{13}baN_6O_6 + H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
C	48·57	49·03
H	2·76	3·08
ba	12·60	9·49
N	15·45	16·20

Die Schwierigkeit der Bestimmung des Kalium und Baryum hebt M. in einer Note selbst hervor. Es scheint, dass auch die von ihm eingeschlagene Methode nicht vor Verlusten schützt.

Emmerling und Engler[1] ist es bekanntlich durch eine scharfsinnig ausgedachte Reaction gelungen, das Indigblau aus einer Nitroverbindung, dem Nitroacetophenon, dadurch darzustellen, dass dem letztern Wasser und Sauerstoff entzogen wird. Bei der Bildung des Indophans geschieht die Reduction der Nitroverbindung durch eine Cyanverbindung; es tritt auch hier Wasser aus, aber statt, wie dort Sauerstoff, eine Sauerstoffstickstoffverbindung (die sich bei Gegenwart von Wasser und Alkali weiter umsetzt). Das Product kann daher dem Indigo nicht völlig analog sein; wohl aber kann es noch den chemischen Habitus desselben besitzen, und ein solcher lässt sich wohl erkennen, wenn man das Bildungsschema des Indigblaues mit dem obigen vergleicht.

$$\underbrace{\begin{array}{l} C_6H_4 \begin{array}{l} -CO-CH_3 \\ -NO_2 \end{array} \\ \\ C_6H_4 \begin{array}{l} -NO_2 \\ -CO-CH_3 \end{array} \end{array}}_{\text{2 Mol. Nitro-Acetophenon}} - 2H_2O - O_2 = \underbrace{\begin{array}{l} C_6H_4 \begin{array}{l} -CO-CH \\ -N \quad\ \ \| \\ \quad\ \ \| \quad\ \ \ \| \\ -N \quad\ \ \| \end{array} \\ C_6H_4 \ -CO-CH \end{array}}_{\text{1 Mol. Indigblau.}}$$

Wien, im December 1870. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellft. Bd. 3, pag. 885.
